

(5)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-310453
(43)Date of publication of application : 24.11.1998

(51)Int.Cl.

C03C 17/25
C09D 5/25
G09F 9/30
H01J 11/02

(21)Application number : 09-119793
(22)Date of filing : 09.05.1997

(71)Applicant : JSR CORP
(72)Inventor : MASUKO HIDEAKI
KAMII HIDEYUKI
OKAMOTO KENJI
UDAGAWA TADAHICO

(54) GLASS PASTE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain such a compsn. that a film forming material layer having excellent flexibility, film strength and adhesion property with a glass substrate can be formed on a supporting film to obtain a transfer film and that the transfer film has excellent transfer property of the film forming material layer, by incorporating a glass powder, a binder resin and polypropylene glycol.

SOLUTION: This compsn. contains a glass powder (e.g. a mixture of 50 to 80 wt.% lead oxide, 5 to 20 wt.% boron oxide and 10 to 30 wt.% silicon oxide) preferably having 400 to 600° C softening point, preferably by 100 pts.wt., a binder resin preferably comprising an acryl resin having 4,000 to 300,000 weight average mol.wt. calculated in terms of PS and more preferably 10,000 to 200,000 (such as polybutylmethacrylate), preferably by 5 to 40 pts.wt., and polypropylene glycol, preferably having 200 to 3,000 weight average mol.wt. calculated in terms of PS and more preferably 300 to 2,000, preferably by 0.1 to 20 pts.wt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.09.2002
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-310453

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 3 C 17/25		C 0 3 C 17/25	A
C 0 9 D 5/25		C 0 9 D 5/25	
G 0 9 F 9/30	3 1 2	G 0 9 F 9/30	3 1 2 Z
H 0 1 J 11/02		H 0 1 J 11/02	B
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願平9-119793

(22) 出願日 平成9年(1997)5月9日

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 増子 英明

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 神井 英行

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 岡本 健司

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラスペースト組成物

(57) 【要約】

【課題】 ① 転写フィルムの製造に好適に使用されるガラスペースト組成物の提供。② 可撓性に優れ、ガラス基板との接着性に優れ、膜強度の大きい膜形成材料層を支持フィルム上に形成することができるガラスペースト組成物の提供。③ 膜形成材料層の転写性に優れた転写フィルムを製造することができるガラスペースト組成物の提供。④ 高い光透過率を有するガラス焼結体（誘電体層）を形成することができるガラスペースト組成物の提供。

【解決手段】 ガラス粉末および結着樹脂を含有するガラスペースト組成物であって、さらに、ポリプロピレングリコールが含有されている。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ガラス粉末、(B) 結着樹脂および(C) ポリプロピレングリコールが含有されていることを特徴とするガラスペースト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はガラスペースト組成物に関し、さらに詳しくは、誘電体層を形成するために好適に使用することができるガラスペースト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近において、平板状の蛍光表示体としてプラズマディスプレイが注目されている。図1は交流型のプラズマディスプレイパネル(以下、「PDP」ともいう。)の断面形状を示す模式図である。同図において、1及び2は、対向配置されたガラス基板、3は隔壁であり、ガラス基板1、ガラス基板2及び隔壁3によりセルが区画形成されている。4はガラス基板1に固定されたバス電極、5はガラス基板2に固定されたアドレス電極、6はセル内に保持された蛍光物質、7はバス電極4を被覆するようガラス基板1の表面に形成された誘電体層、8は例えば酸化マグネシウムよりなる保護膜である。誘電体層7はガラス焼結体より形成され、その膜厚は例えば20~50 μ mとされる。

【0003】 誘電体層7の形成方法としては、ガラス粉末、結着樹脂および溶剤を含有するペースト状の組成物(ガラスペースト組成物)を調製し、このガラスペースト組成物をスクリーン印刷法によってガラス基板1の表面に塗布して乾燥することにより膜形成材料層を形成し、次いでこの膜形成材料層を焼成することにより有機物質を除去してガラス粉末を焼結させる方法が知られている。

【0004】 ここに、ガラスペースト組成物を構成する結着樹脂としては、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ウレタン系樹脂、メラミン系樹脂などが知られており、これらのうち、ガラス粉末の分散性、組成物の塗布特性、燃焼の容易性などの観点から、エチルセルロースが好ましいとされている(例えば特開平6-321619号公報参照)。

【0005】 しかし、ガラス基板1上に形成する膜形成材料層の厚さは、焼成工程における有機物質の除去に伴う膜厚の目減量を考慮して、形成すべき誘電体層7の膜厚の1.3~2.0倍程度とすることが必要であり、例えば、誘電体層7の膜厚を20~50 μ mとするためには、30~100 μ m程度の厚さの膜形成材料層を形成する必要がある。一方、前記ガラスペースト組成物をスクリーン印刷法により塗布する場合に、1回の塗布処理によって形成される塗膜の厚さは15~25 μ m程度

である。このため、膜形成材料層を所定の厚さとするためには、ガラス基板の表面に対して、当該ガラスペースト組成物を複数回(例えば2~7回)にわたり繰り返して塗布(多重印刷)する必要がある。

【0006】 しかしながら、スクリーン印刷法を利用する多重印刷によって膜形成材料層を形成する場合には、当該膜形成材料層を焼成して形成される誘電体層が均一な膜厚(例えば公差が $\pm 5\%$ 以内)を有するものとならない。これは、スクリーン印刷法による多重印刷では、

- 10 ガラス基板の表面に対してガラスペースト組成物を均一に塗布することが困難だからであり、塗布面積(パネルサイズ)が大きいほど、また、塗布回数が多いほど誘電体層における膜厚のバラツキの程度は大きいものとなる。そして、多重印刷による塗布工程を経て得られるパネル材料(当該誘電体層を有するガラス基板)には、その面内において、膜厚のバラツキに起因する誘電特性にバラツキが生じ、誘電特性のバラツキは、PDPにおける表示欠陥(輝度ムラ)の原因となる。さらに、スクリーン印刷法では、スクリーン版のメッシュ形状が膜形成材料層の表面に転写されることがあり、このような膜形成材料層を焼成して形成される誘電体層は、表面の平滑性に劣るものとなる。

- 20 【0007】 スクリーン印刷法によって膜形成材料層を形成する場合における上記のような問題を解決する手段として、本発明者らは、ガラスペースト組成物を支持フィルム上に塗布し、塗膜を乾燥して膜形成材料層を形成し、支持フィルム上に形成された膜形成材料層を、電極が固定されたガラス基板の表面に転写し、転写された膜形成材料層を焼成することにより、前記ガラス基板の表面に誘電体層を形成する工程(以下、「ドライフィルム法」ともいう。)を含むPDPの製造方法を提案している(特願平8-196304号明細書参照)。このような製造方法によれば、膜厚の均一性および表面の均一性に優れた誘電体層を形成することができ、また、膜形成材料層が支持フィルム上に形成されてなる複合フィルム(以下、「転写フィルム」ともいう。)は、これをロール状に巻き取って保存することができる点でも有利である。

【0008】

- 40 【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、セルロース誘導体などの従来公知の樹脂を含有するガラスペースト組成物を支持フィルム上に塗布して膜形成材料層を形成する(転写フィルムを製造する)場合には、形成される膜形成材料層が十分な可撓性を有するものとならず、転写フィルムを折り曲げると、当該膜形成材料層の表面に微小な亀裂(ひび割れ)が発生するという問題がある。そして、可撓性の不十分な膜形成材料層を備えてなる転写フィルムは、これをロール状に巻き取ることも困難となる。また、セルロース誘導体を含有する膜形成材料層は、ガラス基板に対して十分な接着性(加熱接着

性)を発揮することができないため、支持フィルムからガラス基板の表面に転写されにくいという問題もある。

【0009】このような問題に対して、本発明者らは、結着樹脂としてアクリル樹脂を含有するガラスペースト組成物を調製し、当該ガラスペースト組成物を支持フィルム上に塗布して膜形成材料層を形成することにより、当該膜形成材料層の転写性(ガラス基板に対する膜形成材料層の接着性)に優れた転写フィルムが得られることを見出した。しかしながら、アクリル樹脂を含有するガラスペースト組成物を支持フィルム上に塗布して膜形成材料層を形成する場合において、当該膜形成材料層の可

撓性は依然として十分なものではなかった。
【0010】転写フィルムを構成する膜形成材料層に可撓性を付与するための手段として、フタル酸ジオクチル(DOP)などの可塑剤を添加してガラスペースト組成物を調製し、当該ガラスペースト組成物を支持フィルム上に塗布することにより、形成される膜形成材料層に前記可塑剤を含有させる方法が考えられる。しかしながら、DOPなどの可塑剤が含有されてなる膜形成材料層は、十分な膜強度を有するものとならず、そのような膜形成材料層を備えてなる転写フィルムを使用して行う転写工程において、ガラス基板に加熱接着された膜形成材料層から支持フィルムを剥離するときに、当該膜形成材料層が凝集破壊を起こすことがある。さらに、膜形成材料層の焼成工程において、前記可塑剤が完全に分解除去されことなく、形成される誘電体層中にその一部が残留してしまい、当該誘電体層が着色されてその光透過性が損なわれることもある。

【0011】本発明は以上のような事情に基いてなされたものである。本発明の第1の目的は、転写フィルムを製造するために好適に用いることができるガラスペースト組成物を提供することにある。本発明の第2の目的は、可撓性に優れた膜形成材料層を支持フィルム上に形成することができるガラスペースト組成物を提供することにある。本発明の第3の目的は、ガラス基板との(加熱)接着性に優れた膜形成材料層を支持フィルム上に形成することができるガラスペースト組成物を提供することにある。本発明の第4の目的は、膜強度の大きい膜形成材料層を支持フィルム上に形成することができるガラスペースト組成物を提供することにある。本発明の第5の目的は、膜形成材料層の転写性に優れた転写フィルムを製造することができるガラスペースト組成物を提供することにある。本発明の第6の目的は、高い光透過率を有するガラス焼結体(例えばPDPの誘電体層)を形成することができるガラスペースト組成物を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明のガラスペースト組成物は、(A)ガラス粉末、(B)結着樹脂および(C)ポリプロピレングリコールが含有されていること

を特徴とする。本発明のガラスペースト組成物において、(C)ポリプロピレングリコールの重量平均分子量(Mw)が200~3,000の範囲にあること、特に300~2,000の範囲にあることが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明のガラスペースト組成物について詳細に説明する。本発明のガラスペースト組成物は、ガラス粉末、結着樹脂およびポリプロピレングリコールを必須成分として含有する。

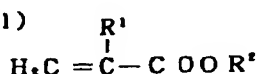
【0014】〈ガラス粉末〉本発明の組成物を構成するガラス粉体としては、特に限定されるものではないが、その軟化点が400~600℃の範囲内にあるものが好ましい。ガラス粉末の軟化点が400℃未満である場合には、当該組成物による膜形成材料層の焼成工程において、結着樹脂などの有機物質が完全に分解除去されない段階でガラス粉末が溶融してしまうため、形成される誘電体層中に有機物質の一部が残留し、この結果、誘電体層が着色されて、その光透過率が低下する傾向がある。一方、ガラス粉末の軟化点が600℃を超える場合には、600℃より高温で焼成する必要があるために、ガラス基板に歪みなどが発生しやすい。好適なガラス粉末の具体例としては、①酸化鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素(PbO-B₂O₃-SiO₂系)の混合物、②酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素(ZnO-B₂O₃-SiO₂系)の混合物、③酸化鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化アルミニウム(PbO-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃系)の混合物、④酸化鉛、酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素(PbO-ZnO-B₂O₃-SiO₂系)の混合物などを例示することができる。

【0015】〈結着樹脂〉本発明の組成物は、結着樹脂がアクリル樹脂であることが好ましい。結着樹脂としてアクリル樹脂が含有されていることにより、形成される膜形成材料層には、ガラス基板に対する優れた(加熱)接着性が発揮される。従って、本発明の組成物を支持フィルム上に塗布して転写フィルムを製造する場合において、得られる転写フィルムは、膜形成材料層の転写性(ガラス基板への加熱接着性)に優れたものとなる。本発明の組成物を構成するアクリル樹脂としては、適度な粘着性を有してガラス粉末を結着させることができ、膜形成材料の焼成処理(400℃~600℃)によって完全に酸化除去される(共)重合体の中から選択される。かかるアクリル樹脂には、下記一般式(1)で表される(メタ)アクリレート化合物の単独重合体、下記一般式(1)で表される(メタ)アクリレート化合物の2種以上の共重合体、および下記一般式(1)で表される(メタ)アクリレート化合物と共重合性単量体との共重合体が含まれる。

【0016】

〔化1〕

一般式(1)



【0017】〔式中、R¹ は水素原子またはメチル基を示し、R² は1価の有機基を示す。〕

【0018】上記一般式(1)で表される(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ベンチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートなどのフェノキシアルキル(メタ)アクリレート；2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-プロポキシエチル(メタ)アクリレート、2-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシブチル(メタ)アクリレートなどのアルコキシアルキル(メタ)アクリレート；ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレートなどのポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート；シクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)ア

クリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレートなどのシクロアルキル(メタ)アクリレート；ベンジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。これらのうち、上記一般式(1)中、R²で示される基が、アルキル基またはオキシアルキレン基を含有する基であることが好ましく、特に好ましい(メタ)アクリレート化合物として、ブチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレートおよび2-エトキシエチル(メタ)アクリレートを挙げることができる。ここに、好ましいアクリル樹脂としては、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、メチルメタクリレート-ブチルメタクリレート共重合体などを例示することができる。他の共重合性単量体としては、上記(メタ)アクリレート化合物と共重合可能な化合物ならば特に制限はないが、例えば、(メタ)アクリル酸、ビニル安息香酸、マイレン酸、ビニルフタル酸などの不飽和カルボン酸類；ビニルベンジルメチルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、スチレン、α-メチルスチレン、ブタジエン、イソブレンなどのビニル基含有ラジカル重合性化合物が挙げられる。本発明の組成物を構成するアクリル樹脂における、上記一般式(1)で表される(メタ)アクリレート化合物由来の共重合成分は、通常70重量%以上、好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは100重量%である。

【0019】本発明の組成物を構成するアクリル樹脂の分子量としては、GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量として4,000~300,000であることが好ましく、さらに好ましくは10,000~200,000とされる。本発明の組成物における結着樹脂の含有割合としては、ガラス粉末100重量部に対して、5~40重量部であることが好ましく、さらに好ましくは10~30重量部とされる。結着樹脂の割合が過小である場合には、ガラス粉末を確実に結着保持することができず、一方、この割合が過大である場合には、焼成工程に長い時間を要したり、形成されるガラス焼結体(誘電体層)が十分な強度や膜厚を有するものとならなかったりする。

【0020】＜ポリプロピレングリコール＞本発明の組成物においては、ポリプロピレングリコールが含有されている点に特徴を有している。ポリプロピレングリコールを組成物中に含有させることにより、形成される膜形成材料層に良好な可撓性を発現させることができる。しかも、ポリプロピレングリコールは、DOPなどの一般的な可塑剤とは異なり、形成される膜形成材料層の膜強度を低下させたり、当該膜形成材料層を焼成して得られる誘電体層の光透過率を低下させたりすることはない。

【0021】かかるポリプロピレングリコールの重量平

均分子量 (Mw) は、200~3,000の範囲にあることが好ましく、300~2,000の範囲にあることが特に好ましい。ここに、重量平均分子量 (Mw) はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定されたポリスチレン換算重量平均分子量をいうものとする。(以下、同じ。)

ポリプロピレングリコールの重量平均分子量 (Mw) が200未満である場合には、膜強度の大きい膜形成材料層を支持フィルム上に形成することができず、当該膜形成材料層を備えてなる転写フィルムを使用して行う転写工程において、ガラス基板に加熱接着された膜形成材料層から支持フィルムを剥離しようとする、当該膜形成材料層が凝集破壊を起こすことがある。一方、ポリプロピレングリコールの重量平均分子量 (Mw) が3,000を超える場合には、ガラス基板との加熱接着性の良好な膜形成材料層を形成することが困難となる。

【0022】本発明の組成物におけるポリプロピレングリコールの含有割合としては、ガラス粉末100重量部に対して、0.1~20重量部であることが好ましく、さらに好ましくは0.5~10重量部とされる。この割合が過小である場合には、膜形成材料層における可撓性の向上効果を十分に発揮させることができない。一方、この割合が過大である場合には、得られるガラスペースト組成物から転写フィルムを作成したとき、ロール状に巻き取った転写フィルム同士が固着してしまう現象（ブロッキング現象）が起き、ロールから転写フィルムを引き出すことができなくなる場合がある。

【0023】＜溶剤＞本発明の組成物には、通常、溶剤が含有される。上記溶剤としては、ガラス粉末との親和性、結着樹脂の溶解性が良好で、ガラスペースト組成物に適度な粘性を付与することができ、乾燥されることによって容易に蒸発除去できるものであることが好ましい。かかる溶剤の具体例としては、ジエチルケトン、メチルブチルケトン、ジプロピルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；*n*-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、シクロヘキサノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル系アルコール類；酢酸-*n*-ブチル、酢酸アミルなどの飽和脂肪族モノカルボン酸アルキルエステル類；乳酸エチル、乳酸-*n*-ブチルなどの乳酸エステル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネートなどのエーテル系エステル類などを例示することができ、これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。本発明の組成物における溶剤の含有割合としては、組成物の粘度を好適

な範囲に維持する観点から、ガラス粉末100重量部に対して、40重量部以下であることが好ましく、さらに好ましくは5~30重量部とされる。

【0024】本発明のガラスペースト組成物には、上記の必須成分のほかに、可塑剤、分散剤、粘性付与剤、表面張力調整剤、安定剤、消泡剤などの各種添加剤が任意成分として含有されていてもよい。好ましいガラスペースト組成物の一例を示せば、ガラス粉末として、酸化鉛50~80重量%、酸化ホウ素5~20重量%、酸化ケイ素10~30重量%からなる混合物100重量部と、ポリブチルメタクリレート（アクリル樹脂）10~30重量部と、ポリプロピレングリコール0.1~10重量部と、プロピレングリコールモノメチルエーテル（溶剤）10~50重量部とを必須成分として含有する組成物を挙げることができる。

【0025】本発明の組成物は、上記ガラス粉末、アクリル樹脂、ポリプロピレングリコールおよび溶剤並びに任意成分を、ロール混練機、ミキサー、ホモミキサーなどの混練機を用いて混練することにより調製することができる。上記のようにして調製される本発明の組成物は、塗布に適した流動性を有するペースト状の組成物であり、その粘度は、通常1,000~30,000cpとされ、好ましくは3000~10000cpとされる。

【0026】本発明の組成物は、転写フィルムを製造するために特に好適に使用することができる。この転写フィルムは、支持フィルムと、この支持フィルム上に形成された膜形成材料層とにより構成され、ドライフィルム法による誘電体層の形成工程に使用される複合材料である。

【0027】転写フィルムを構成する支持フィルムは、耐熱性及び耐溶剤性を有するとともに可撓性を有する樹脂フィルムであることが好ましい。支持フィルムが可撓性を有することにより、ロールコーター、ブレードコーターなどによって本発明の組成物を塗布することができ、膜形成材料層をロール状に巻回した状態で保存し、供給することができる。支持フィルムを形成する樹脂としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリフロロエチレンなどの含フッ素樹脂、ナイロン、セルロースなどを挙げることができる。支持フィルムの厚さとしては、例えば20~100μmとされる。

【0028】転写フィルムを構成する膜形成材料層は、本発明の組成物を前記支持フィルム上に塗布し、塗膜を乾燥して溶剤の一部又は全部を除去することにより形成することができる。本発明の組成物を支持フィルム上に塗布する方法としては、膜厚の均一性に優れた膜厚の大きい（例えば20μm以上）塗膜を効率よく形成することができるものであることが好ましく、具体的には、ロ

ールコーターによる塗布方法、ブレードコーターによる塗布方法、カーテンコーターによる塗布方法、ワイヤーコーターによる塗布方法などを好ましいものとして挙げることができる。なお、本発明の組成物が塗布される支持フィルムの表面には離型処理が施されていることが好ましい。これにより、ガラス基板への転写工程において、支持フィルムの剥離操作をさらに容易に行うことができる。また、転写フィルムには、膜形成材料層の表面に保護フィルム層が設けられてもよい。このような保護フィルム層としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリビニルアルコール系フィルムなどを挙げることができる。

【0029】本発明の組成物は、上記のように、支持フィルム上に膜形成材料層を形成して転写フィルムを製造する際に特に好適に使用することができるが、これらの用途に限定されるものではなく、従来において公知の膜形成材料層の形成方法、すなわち、スクリーン印刷法などによって当該組成物をガラス基板の表面に直接塗布し、塗膜を乾燥することにより膜形成材料層を形成する方法にも好適に使用することができる。

【0030】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、以下において「部」は「重量部」を示す。

<実施例1>

(1) ガラスペースト組成物の調製：ガラス粉末として、酸化鉛70重量%、酸化ホウ素10重量%、酸化ケイ素20重量%の組成を有する $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 系の混合物（軟化点 $500^{\circ}C$ ）100部、結着樹脂としてポリブチルメタクリレート（重量平均分子量：50,000）20部、添加剤としてポリプロピレングリコール（重量平均分子量：400）1部、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテル20部を分散機を用いて混練することにより、粘度が4,000cPである本発明の組成物を調製した。

【0031】(2) 転写フィルムの製造：上記(1)で調製した本発明の組成物を、予め離型処理したポリエチレンテレフタレート（PET）よりなる支持フィルム（幅400mm、長さ30m、厚さ38 μm ）上にブレードコーターを用いて塗布し、形成された塗膜を $100^{\circ}C$ で5分間乾燥することにより溶剤を除去し、これにより、厚さ50 μm の膜形成材料層が支持フィルム上に形成されてなる転写フィルムを製造した。この転写フィルムは柔軟性を有しており、容易に、ロール状に巻き取ることができた。また、この転写フィルムを折り曲げて、膜形成材料層の表面にひび割れ（屈曲亀裂）が生じることはなく、当該膜形成材料層は良好な可撓性を有するものであった。

【0032】(3) 膜形成材料層の転写：20インチパネル用のガラス基板の表面（バス電極の固定面）に、膜

形成材料層の表面が当接されるよう、上記(2)で製造した転写フィルムを重ね合わせ、この転写フィルムを加熱ロールにより熱圧着した。ここで、圧着条件としては、加熱ロールの表面温度を $110^{\circ}C$ 、ロール圧を $3kg/cm^2$ 、加熱ロールの移動速度を1m/分とした。熱圧着処理の終了後、ガラス基板の表面に固定（加熱接着）された膜形成材料層から支持フィルムを剥離除去し、当該膜形成材料層の転写を完了した。この転写工程において、支持フィルムを剥離するときに、膜形成材料層が凝集破壊を起こすようなことはなく、当該膜形成材料層は十分な膜強度を有するものであった。さらに、転写された膜形成材料層は、ガラス基板の表面に対して良好な接着性を有するものであった。

【0033】(4) 膜形成材料層の焼成（誘電体層の形成）：上記(3)により膜形成材料層を転写形成したガラス基板を焼成炉内に配置し、炉内の温度を、常温から $10^{\circ}C/分$ の昇温速度で $550^{\circ}C$ まで昇温し、 $550^{\circ}C$ の温度雰囲気下30分間にわたって焼成処理することにより、ガラス基板の表面に、ガラス焼結体よりなる無色の誘電体層を形成した。この誘電体層の膜厚（平均膜厚および公差）を測定したところ $30\mu m \pm 0.4\mu m$ の範囲にあり、膜厚の均一性に優れているものであった。また、このようにして、誘電体層を有するガラス基板よりなるパネル材料を5台分作製し、形成された誘電体層の光透過率（測定波長600nm）を測定したところ95%であり、良好な透明性を有するものであることが認められた。以上の結果を表1にまとめて示す。

【0034】<実施例2～3>表1に示す処方に従って、実施例1に係るものとは重量平均分子量が異なるポリプロピレングリコールを添加剤として使用したこと以外は実施例1と同様にして本発明のガラスペースト組成物を調製した。次いで、得られたガラスペースト組成物の各々を使用したこと以外は実施例1と同様にして転写フィルムを製造した。その後、得られた転写フィルムの各々を使用したこと以外は実施例1と同様にして、膜形成材料層の転写および膜形成材料層の焼成処理を行って、20インチパネル用のガラス基板の表面に無色の誘電体層（厚さ $30\mu m \pm 0.5\mu m$ ）を形成した。

【0035】実施例2～3に係る組成物の各々により形成された膜形成材料層（転写フィルムを構成する膜形成材料層）について、可撓性、膜強度およびガラス基板に対する接着性について評価し、形成された誘電体層の光透過率を測定した。ここに、可撓性の評価としては、転写フィルムを折り曲げたときに、膜形成材料層の表面に屈曲亀裂が発生しなかった場合を「良好」と判定した。また、膜強度の評価としては、支持フィルムを剥離したときに、膜形成材料層が凝集破壊を起こさなかった場合を「良好」と判定した。また、ガラス基板に対する接着性の評価としては、支持フィルムを剥離したときに、ガラス基板の表面と膜形成材料層との間に界面剥離が起き

なかった場合（誘電体層を形成すべき全領域において界面剥離が発生しなかった場合）を「良好」と判定した。これらの結果を表1に示す。

【0036】＜比較例1＞表1に示す処方に従って、ポリプロピレングリコールを含有させなかったこと以外は実施例1と同様にして、比較用のガラスペースト組成物を調製し、当該組成物を使用して転写フィルムを製造し、当該転写フィルムを使用して膜形成材料層の転写およびその焼成処理を行うことにより、20インチパネル用のガラス基板の表面に無色の誘電体層（厚さ $30\mu\text{m} \pm 1.0\mu\text{m}$ ）を形成した。この比較例1に係る組成物を使用して得られた転写フィルムは柔軟性に乏しく、この転写フィルムを折り曲げたところ、膜形成材料層の表面に屈曲亀裂が発生し、当該膜形成材料層は良好な可撓性を有するものでなかった。なお、比較例1により得られた転写フィルムによれば、これを構成する膜形成材料層をガラス基板の表面に転写することができ、当該膜形成材料層を焼成処理して形成された誘電体層の光透過率は95%であった。以上の結果を表1にまとめて示す。

【0037】＜比較例2＞表1に示す処方に従って、ポリプロピレングリコールに代えてポリエチレングリコール（重量平均分子量：1,000）3部を含有させたこと以外は実施例1と同様にして、比較用のガラスペースト組成物を調製し、当該組成物を使用して転写フィルムを製造した。この転写フィルムは柔軟性を有しており、この転写フィルムを折り曲げて、膜形成材料層の表面に屈曲亀裂が発生することとはなく、当該膜形成材料層は良好な可撓性を有するものであった。この転写フィルムを、20インチパネル用のガラス基板の表面に膜形成材料層の表面が当接されるよう重ね合わせ、実施例1と同一の圧着条件で熱圧着した。次いで、ガラス基板の表面における膜形成材料層から支持フィルムを剥離しようとしたところ、ガラス基板の表面と膜形成材料層との間に界面剥離が起こり、膜形成材料層を転写することができなかった。このことから、比較例2に係る組成物により形成された膜形成材料層は、ガラス基板の表面に対して十分な接着性を有するものでないことが理解される。以上の結果を表1にまとめて示す。

【0038】＜比較例3＞表1に示す処方に従って、ポリプロピレングリコールに代えてフタル酸ジオクチル（DOP）1部を含有させたこと以外は実施例1と同様にして、比較用のガラスペースト組成物を調製し、当該組成物を使用して転写フィルムを製造し、当該転写フィルムを使用して膜形成材料層の転写およびその焼成処理

を行うことにより、20インチパネル用のガラス基板の表面に誘電体層（厚さ $30\mu\text{m} \pm 0.5\mu\text{m}$ ）を形成した。この比較例3に係る組成物を使用して得られた転写フィルムは柔軟性を有しており、この転写フィルムを折り曲げて、膜形成材料層の表面に屈曲亀裂が発生することとはなく、当該膜形成材料層は良好な可撓性を有するものであった。この転写フィルムを、20インチパネル用のガラス基板の表面に膜形成材料層の表面が当接されるよう重ね合わせ、実施例1と同一の圧着条件で熱圧着した。次いで、ガラス基板の表面における膜形成材料層から支持フィルムを剥離しようとしたところ、当該膜形成材料層に凝集破壊が起こり、その一部が支持フィルム側に付着していた。このことから、比較例3に係る組成物により形成された膜形成材料層は、十分な膜強度を有するものではないことが理解される。また、ガラス基板の表面における転写された膜形成材料層の残部を焼成処理して形成された誘電体層の光透過率は70%であり、透明性にも劣るものであった。以上の結果を表1にまとめて示す。

【0039】＜比較例4＞ガラス粉末として、酸化鉛70重量%、酸化ホウ素10重量%、酸化ケイ素20重量%の組成を有する $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の混合物（軟化点 500°C ）100部、結着樹脂としてエチルセルロース（重量平均分子量：300,000）5部、溶剤として α -テルピネオール20部を分散機を用いて混練することにより、粘度が50,000cPである比較用のガラスペースト組成物を調製し、当該組成物を使用して転写フィルムを製造した。この転写フィルムは柔軟性に乏しく、この転写フィルムを折り曲げたところ、膜形成材料層の表面に屈曲亀裂が発生し、当該膜形成材料層は良好な可撓性を有するものでなかった。この転写フィルムを、20インチパネル用のガラス基板の表面に膜形成材料層の表面が当接されるよう重ね合わせ、実施例1と同一の圧着条件で熱圧着した。次いで、ガラス基板の表面における膜形成材料層から支持フィルムを剥離しようとしたところ、ガラス基板の表面と膜形成材料層との間に界面剥離が起こり、膜形成材料層を転写することができなかった。このことから、比較例4に係る組成物により形成された膜形成材料層は、ガラス基板の表面に対して良好な接着性を有するものでないことが理解される。以上の結果を表1にまとめて示す。

【0040】

【表1】

		結着樹脂の種類	添 加 剤			組成物の 粘度 (cp)	転写フィルムを構成する 膜形成材料層の評価			誘電体 層の光 透過率 (%)
			種 類	重量平均 分子量 (Mw)	使用量 (部)		可撓性	膜強度	ガラス基板 との接着性	
実 施 例	1	ポリブチルメタクリレート	ポリプロピレングリコール	400	1	4,000	良好	良好	良好	95
	2	ポリブチルメタクリレート	ポリプロピレングリコール	1,000	3	5,500	良好	良好	良好	83
	3	ポリブチルメタクリレート	ポリプロピレングリコール	2,000	5	6,700	良好	良好	良好	92
比 較 例	1	ポリブチルメタクリレート	—	—	—	3,500	不良	良好	良好	85
	2	ポリブチルメタクリレート	ポリエチレングリコール	1,000	3	5,000	良好	—	不良	—
	3	ポリブチルメタクリレート	フタル酸ジオクチル (DOP)	391	1	4,000	良好	不良	良好	70
	4	エチルセルロース	—	—	—	50,000	不良	—	不良	—

【0041】

【発明の効果】本発明の組成物によれば下記のような効果が奏される。

(1) 転写フィルムを製造するために好適に用いることができる。

(2) ポリプロピレングリコールが含有されていることにより、可撓性に優れた膜形成材料層を支持フィルム上に形成することができ、柔軟性に優れた転写フィルムを製造することができる。

(3) ガラス基板との加熱接着性に優れた膜形成材料層を支持フィルム上に形成することができる。

(4) 膜強度の大きい膜形成材料層を支持フィルム上に形成することができる。

(5) 膜形成材料層の転写性に優れた転写フィルムを製造することができる。

*

* (6) 高い光透過率を有する無色のガラス焼結体（例えばPDPの誘電体層）を形成することができる。

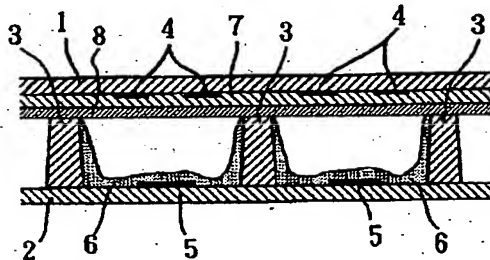
【図面の簡単な説明】

【図1】交流型のプラズマディスプレイパネルの断面形状を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 ガラス基板
- 3 隔壁
- 4 バス電極
- 5 アドレス電極
- 6 蛍光物質
- 7 誘電体層
- 8 保護層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 宇田川 忠彦
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内